



(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C09D 5/10, C08L 83/04 C09D 183/04		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/09075 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. April 1994 (28.04.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02841 (22) Internationales Anmeldedatum: 14. Oktober 1993 (14.10.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 35 323.8 20. Oktober 1992 (20.10.92) DE P 42 35 372.6 20. Oktober 1992 (20.10.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : PAUL, Klaus-Peter [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 15, D-84489 Burghausen (DE). GELTINGER, Magdalena [DE/DE]; Fahnbacherstrasse 23, D-84533 Haiming (DE). HAUSLEITNER, Petra [DE/DE]; Josef-Lindner-Strasse 10, D-84367 Zeilarn (DE).		(74) Gemeinsamer Vertreter: WACKER-CHEMIE GMBH; Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AU, FI, JP, KR, NO, PL, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: AQUEOUS BINDERS AND COATING AGENTS (54) Bezeichnung: WÄSSRIGE BINDEMittel UND BESCHICHTUNGSMittel (57) Abstract <p>Described are new aqueous binders containing (a) organopolysiloxane resins, and/or (b) mono-organosilanolates and/or their condensation products derived from splitting off water, and (c) water. The aqueous binders are produced by mixing aqueous emulsions of organosiloxane resins (a) with aqueous solutions of mono-organosilanolates (b). The aqueous binders are used in aqueous coating compositions for coating metal surfaces, said compositions comprising (A) aqueous binders, (B) metal powder, in particular zinc dust, (C) as needed, silicon dioxides with a BET surface of at least 50 m²/g, which are made water-repellent as needed, and (D) as needed, water.</p> (57) Zusammenfassung <p>Beschrieben werden neue Wässrige Bindemittel enthaltend (a) Organopolysiloxanharze, und/oder (b) Monoorganosilanolat und/oder dessen durch Wasserabspaltung entstehende Kondensationsprodukte und (c) Wasser. Die wässrigen Bindemittel werden hergestellt durch Vermischen von wässrigen Emulsionen von Organopolysiloxanharzen (a) mit wässrigen Lösungen von Monoorganosilanolaten (b). Die wässrigen Bindemittel werden verwendet in wässrigen Beschichtungszusammensetzungen zum Beschichten von Metalloberflächen umfassend (A) wässrige Bindemittel, (B) Metallpulver, insbesondere Zinkstaub, (C) gegebenenfalls Siliciumdioxide mit einer BET-Oberfläche von mindestens 50 m²/g, die gegebenenfalls hydrophobiert sind und (D) gegebenenfalls Wasser.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slowakischen Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TG	Togo
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Wäßrige Bindemittel und Beschichtungsmittel

Die Erfindung betrifft wäßrige Bindemittel und wäßrige Beschichtungszusammensetzungen sowie Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Bindemittel und wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen.

Es sind anorganische Bindemittel für Zinkstaub oder Aluminiumflocken bekannt, die aus Silicaten, wie Siliciumdioxid und Kaliumdioxid und/oder Natriumdioxid und Wasser bestehen und im allgemeinen als Wassergläser bezeichnet werden. Hierzu sei beispielsweise auf US-A 4,162,169 verwiesen.

In DE-A 40 22 186 ist ein nichtwäßriges, zinkhaltiges Korrosionsschutzmittel für phosphatierte Metalloberflächen beschrieben, das Zinkstaub und/oder Zinkschuppen, eine organische Lösung eines Polykieselsäureesters und gegebenenfalls einen Stabilisator enthält.

Aus DE-A 15 46 050 sind Mischpolymerisate aus Siloxanen und Silikaten bekannt, die die Korrosion von Metallen hemmen, die in Kontakt mit wäßrigen Flüssigkeiten kommen, denen die Mischpolymerisate als Korrosionsinhibitoren zugesetzt sind.

In der Broschüre "Silikophen^R P40/W", Tego Chemie Service USA, Oktober 1989, ist Silikophen^R P40/W, eine wäßrige Phenylmethylsiliconharzemulsion mit einem 50 %igen Feststoffgehalt, als Bindemittel für Zinkstaub beschrieben.

Es bestand die Aufgabe für die Einarbeitung von Metallpulver, insbesondere Zinkstaub, geeignete Bindemittel auf Wasserbasis bereitzustellen, mit denen wäßrige Beschichtungszusammensetzungen für Metalloberflächen erhältlich sind, die bei Raumtemperatur härten und Überzüge ergeben, die gute Korrosionsschutzeigenschaften, insbesondere im salzhaltigen Milieu, gute Lösungsmittel- und/oder Wasserbeständigkeiten und ein gutes Trocknungsverhalten aufweisen. Die Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung sind wäßrige Bindemittel enthaltend

- (a) Organopolysiloxanharze und/oder
- (b) Monoorganosilanolate und/oder dessen durch Wasserabspaltung entstehende Kondensationsprodukte und
- (c) Wasser.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Bindemitteln, dadurch gekennzeichnet, daß

wäßrige Emulsionen von Organopolysiloxanharzen (a) mit wäßrigen Lösungen von Monoorganosilanolaten (b) vermischt werden.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin wäßrige Beschichtungszusammensetzungen umfassend

- (A) wäßrige Bindemittel,
- (B) Metallpulver,
- (C) gegebenenfalls Siliciumdioxide mit einer BET-Oberfläche von mindestens 50 m²/g, die gegebenenfalls hydrophobiert sind, und

(D) gegebenenfalls Wasser.

Gegenstand der Erfindung ist schließlich ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, daß

(A) wäßrige Bindemittel mit

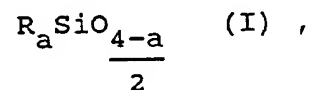
(B) Metallpulver,

(C) gegebenenfalls Siliciumdioxiden mit einer BET-Oberfläche von mindestens 50 m²/g, die gegebenenfalls hydrophobiert sind, und

(D) gegebenenfalls Wasser

sowie gegebenenfalls weiteren Stoffen vermischt werden.

Als Organopolysiloxanharze (a) werden bei den erfindungsgemäßen Bindemitteln vorzugsweise solche aus Einheiten der Formel



die 0 bis 10 Gew.-% Si-gebundene Hydroxylgruppen und/oder Alkoxygruppen enthalten, wobei R gleich oder verschieden ist und einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest und a 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 1 bis 1,5, bedeutet, verwendet.

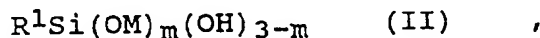
Es können bei Raumtemperatur flüssige oder feste Organopolysiloxanharze (a) eingesetzt werden.

Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl,

tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie der n-Nonylrest; Decylreste, wie der n-Decylrest; Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste; Xylylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest. Bevorzugt ist der Methyl- und Phenylrest.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Organopolysiloxanharzen (a) kann es sich um eine Art von Organopolysiloxanharz oder um ein Gemisch von mindestens zwei verschiedenen Arten von Organopolysiloxanharzen handeln.

Als Monoorganosilanolate (b) werden bei den erfindungsgemäßen Bindemitteln vorzugsweise solche der Formel



wobei R^1 gleich oder verschieden ist und einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest,

M ein Alkalimetallkation oder eine Ammoniumgruppe und

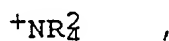
m eine ganze oder gebrochene Zahl im Wert von 0,1 bis 3 bedeutet, verwendet.

Beispiele für Reste R^1 sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl,

tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste.

Ein bevorzugtes Beispiel für den Rest R^1 ist der Methylrest.

Beispiele für Reste M sind die Kationen der Alkalimetalle, wie die von Lithium, Natrium und Kalium, sowie Reste der Formel



wobei R^2 gleich oder verschieden ist und einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenwasserstoffen je Rest bedeutet.

Bevorzugte Beispiele für Reste M sind Na^+ und K^+ .

Beispiele für Reste R^2 sind Alkylreste, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl, tert.-Pentylrest und Hexylreste, wie der n-Hexylrest.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Monoorganosilanolaten (b) kann es sich um eine Art oder auch um ein Gemisch aus mindestens zwei verschiedenen Arten derartiger Monoorganosilanolate handeln.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten wäßrigen Emulsionen von Organopolysiloxanharzen werden Organopolysiloxanharze (a) nach den in der Silicon-Chemie üblichen Verfahren mit Wasser unter Zugabe von Emulgatoren emulgiert. Dabei kann der Emulgator, seiner chemischen Beschaffenheit entsprechend, sowohl in der Wasserphase als auch in der

Ölphase vorgelegt werden. Der Emulgierschritt kann in üblichen, zur Herstellung von Emulsionen geeigneten Mischgeräten, wie schnellaufenden Stator-Rotor-Rührgeräten nach Prof. P. Willems, wie sie unter dem registrierten Warenzeichen "Ultra-Turrax" bekannt sind, erfolgen.

Die erfindungsgemäß eingesetzten wäßrigen Emulsionen enthalten Organopolysiloxanharze (a) vorzugsweise in Mengen von 25 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Emulsionen.

Bei der Herstellung der wäßrigen Emulsionen können als Emulgatoren alle bisher bekannten, ionischen und nicht-ionischen Emulgatoren sowohl einzeln als auch in Mischungen verschiedener Emulgatoren eingesetzt werden, mit denen auch bisher beständige wäßrige Emulsionen von Organopolysiloxanharzen hergestellt werden konnten. Es können auch solche Emulgiermittel, wie sie in US-A 4,757,106 beschrieben sind, eingesetzt werden. Vorzugsweise werden nicht-ionische Emulgatoren eingesetzt. Beispiele für nicht-ionische Emulgatoren sind Fettalkoholpolyglycolether und teilverseifte Polyvinylalkohole. Fettalkoholpolyglycolether sind beispielsweise unter dem Handelsnamen "Arlypon SA4" oder "Arlypon IT16" bei der Fa. Grünau und teilverseifte Polyvinylalkohole beispielsweise unter dem Handelsnamen "Polyviol W25/140" bei der Fa. Wacker erhältlich.

Die erfindungsgemäß eingesetzten wäßrigen Emulsionen enthalten Emulgatoren in Mengen von vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Emulsionen.

Die erfindungsgemäß eingesetzten wäßrigen Lösungen enthalten Monoorganosilanolate (b) in Mengen von vorzugsweise 10 bis

70 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Lösungen.

Die erfindungsgemäß eingesetzten wäßrigen Lösungen von Monoorganosilanolaten (b) werden beispielsweise hergestellt durch Hydrolyse von Organotrichlorsilanen, wie Methyltrichlorsilanen, und anschließendes Lösen des Hydrolysats in einer wäßrigen Lösung eines Alkalihydroxids, wie Kaliumhydroxid.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Bindemittel werden die wäßrigen Lösungen von Monoorganosilanolaten (b) in Mengen von vorzugsweise 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Emulsionen von Organopoly-siloxanharzen (a), eingesetzt.

Als Metallpulver (B) wird bei den erfindungsgemäßen wäßrigen Korrosionsschutzmitteln vorzugsweise Zinkstaub, Aluminiumpulver oder Kupferpulver verwendet. Bevorzugt wird Zinkstaub mit einer durchschnittlichen Staubkorngröße von 2 bis 9 μm verwendet.

Zink reagiert mit Wasser im Alkalischen unter Wasserstoffentwicklung. Bei einem pH-Wert von kleiner als 8,5 ist die Wasserstoffentwicklung gering. Durch die Zugabe von Siliciumdioxid (C) wird eine Unterdrückung der Wasserstoffentwicklung erzielt.

Vorzugsweise werden bei den erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen Siliciumdioxide (C) mit einer BET-Oberfläche von mindestens 50 m^2/g mitverwendet.

Als Siliciumdioxide (C) mit einer BET-Oberfläche von mindestens 50 m^2/g werden vorzugsweise pyrogen hergestellte

Kieselsäuren verwendet. Es können auch gefällte Kieselsäuren mit einer BET-Oberfläche von mindestens 50 m²/g verwendet werden.

Die Siliciumdioxide (C) sind vorzugsweise hydrophobiert, beispielsweise durch die Behandlung mit Organosiliciumverbindungen, wie Hexamethyldisilazan, Organosilanen oder Organosiloxanen.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen enthalten vorzugsweise

- (A) 100 Gew.-teile wäßrige Bindemittel,
- (B) 10 bis 1500 Gew.-teile, bevorzugt 50 bis 1000 Gew.-teile, Metallpulver,
- (C) 0 bis 5 Gew.-teile, bevorzugt 1 bis 2 Gew.-teile, Siliciumdioxide mit einer BET-Oberfläche von mindestens 50 m²/g, die gegebenenfalls hydrophobiert sind, und
- (D) 0 bis 300 Gew.-teile, bevorzugt 50 bis 200 Gew.-teile, Wasser.

Die erfindungsgemäßen, wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen können weitere Stoffe enthalten, die üblicherweise bei der Herstellung von Beschichtungszusammensetzungen mitverwendet werden können. Beispiele für weitere Stoffe sind Füllstoffe, wie Quarz, Diatomeenerde, Calciumsilikat, Zirkoniumsilikat, Zeolithe, Montmorillonite, wie Bentonite, Glimmer, Metalloxidpulver, wie Aluminium-, Titan-, Eisen-, oder Zinkoxide bzw. deren Mischoxide, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Gips, Siliciumnitrid, Siliciumcarbid, Bornitrid, Keramik-, Glas- und Kunststoffpulver, Verdickungsmittel, wie Kieselsäuren, beispielsweise Kieselsäuren mit einer BET-Oberfläche von mindestens 50 m²/g, und Korrosionsinhibitoren, wie Natriumphosphat, Zinkaluminiumphosphate und Chromate.

Die erfindungsgemäßen, wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen können als 1-Komponenten-Systeme oder als 2-Komponenten-Systeme eingesetzt werden. Bei den 2-Komponenten-Systemen befindet sich Metallpulver (B), bevorzugt Zinkstaub, in der ersten Komponente und die wäßrigen Bindemittel (A) und Siliciumdioxide (C) in der zweiten Komponente. Das Zusammenmischen der Komponenten erfolgt dann kurz vor der Verarbeitung.

Die erfindungsgemäßen, wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen können auf jede Art von Metall aufgebracht werden, auf die auch bisher Metallpulver, insbesondere Zinkstaub, enthaltende Beschichtungszusammensetzungen aufgebracht worden sind. Unter Metallen sind in diesem Sinne auch Metallegierungen zu verstehen. Beispiele für Metalle sind Eisen und Stähle.

Die erfindungsgemäßen, wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen werden vorzugsweise bei Raumtemperatur gehärtet.

Die erfindungsgemäßen, wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen werden als Korrosionsschutzmittel und Grundierungsmittel verwendet. Sie ergeben Überzüge mit guten Temperaturbeständigkeiten und eignen sich daher für viele Einsatzgebiete, in denen Hitzebeständigkeit bis 420°C gefordert wird, z. B. zur Herstellung von Überzügen bei Tankern, Brücken, Bohrinseln, Kränen, Öfen, Raffinerien, Verbrennungs- und Elektromotoren und Auspuffanlagen. Durch Auftragung eines temperaturbeständigen Decklackes, z.B. einer Emulsion des in Beispiel 2 beschriebenen Phenylmethylsiliconharzes mit Aluminiumpigmentierung, wobei der Decklack eingebrannt wird, auf die Korrosionsschutzschicht bzw. Grundierschicht läßt sich die Temperaturbeständigkeit auf 500 bis 600°C erhöhen. Weiterhin weisen die mit den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln erhaltenen Überzüge gute

Lösungsmittel- und Wasserbeständigkeiten sowie Nichtbrennbarkeit und ein gutes Schweißverhalten auf.

In den folgenden Beispielen beziehen sich alle Angaben von Teilen und Prozentsätzen auf das Gewicht, soweit nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1:

- a) 255 Teile eines bei Raumtemperatur flüssigen Methylpolysiloxans aus $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ - und $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ -Einheiten mit einem Molverhältnis von 75 : 25, das 0,5 bis 1,5 Gew.-% Hydroxylgruppen und 2 bis 5 Gew.-% Ethoxygruppen enthält, 15 Teile Fettalkoholpolyglycolether (käuflich erwerblich unter dem Handelsnamen "Arlypon IT16" bei der Fa. Grünau) und 230 Teile Wasser wurden mittels eines schnellen Rührers emulgiert.
- b) Eine 42 %ige wäßrige Kaliummethylsilanolatlösung wurde durch Umsetzung von äquivalenten Mengen Methyltrichlorsilan mit Kaliumhydroxid in wäßriger Phase unter Abspaltung von Salzsäure hergestellt.
- c) 47,5 Teile der 50 %igen wäßrigen Siliconemulsion, dessen Herstellung oben unter a) beschrieben ist, wurden mit 2,5 Teilen der 42%igen wäßrigen Kaliummethylsilanolatlösung, dessen Herstellung oben unter b) beschrieben ist, vermischt. 50 Teile des so erhaltenen wäßrigen Bindemittels wurden mit 400 Teilen Zinkstaub mit einem durchschnittlichen Kornstaubdurchmesser von 4 bis 6 μm , 4,8 Teilen hydrophober, pyrogen hergestellter Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von $120 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ (käuflich erwerblich unter dem Handelsnamen "HDK H15"

bei der Fa. Wacker-Chemie), 100 Teilen Wasser, 32,5 Teilen blättchenförmigem Glimmer, 20 Teilen Anti-sedimentationspaste aus 10 bis 20 % organisch modifiziertem Smektit (käuflich erwerblich unter dem Handelsnamen "Bentone" bei der Fa. Kronos International Inc.) und 2 Teilen einer 10 %igen wäßrigen Natriumphosphatlösung (käuflich erwerblich unter dem Handelsnamen "Calgon N" bei der Fa. Merck) vermischt.

Das so erhaltene Beschichtungsmittel wurde mit einer Rakel in einer Naßfilmschichtdicke von 100 μm auf kaltgewalzten, matten Stahl einer Stärke von 0,8 mm aufgetragen. Der Überzug war nach 23 Minuten Trocknen bei Raumtemperatur griffest. Nach 24 Stunden bzw. 1 bis 6 Wochen Trocknen bei Raumtemperatur wurden von dem Überzug die Beständigkeit gegen Lösungsmittel bzw. Wasser geprüft durch Reiben unter leichtem Druck mit einem Wattestäbchen, dessen Ende mit Methylethylketon bzw. Wasser getränkt war. Es wurden die MEK-Abriebe (Resistenz gegen Methylethylketon) und die Wasserabriebe (Resistenz gegen Wasser) des Überzugs gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Aus der Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß sich die Wasserbeständigkeiten deutlich verbessern.

Tabelle 1:

	Wasserabriebe	MEK-Abriebe
24 Stunden	3	1
1 Woche	5	2
2 Wochen	12	4
3 Wochen	26	4
4 Wochen	30	4

5 Wochen	70	4
6 Wochen	90	9

Das mit dem Beschichtungsmittel behandelte Stahlblech wurde einem Salzsprühtest nach DIN 50 021 mit 5 %iger wäßriger Natriumchloridlösung unterworfen. In Fig. 1 sind durch die Kurve 1 die Ergebnisse des Salzsprühtestes dargestellt. Die Bewertungszahl x nach DIN 53 210 richtet sich nach dem Anteil der mit Rost befallenen Oberfläche. Dabei bedeutet die Bewertungszahl $x = 0$ rostfrei und $x = 5$ ganzflächiger Rostbefall. Die Zeitachse t hat die Dimension Stunden [h].

Der Salzsprühtest wurde stellvertretend, da zeitsparend, für eine längere Freibewitterung durchgeführt.

Fig. 2 zeigt die innerhalb von 48 Stunden nach Mischen der Bestandteile des Beschichtungsmittels gemessene Menge (ml, bezogen auf jeweils 50 ml Beschichtungsmittel) an gebildetem Wasserstoff in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge (Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels) der oben beschriebenen hydrophoben, pyrogen hergestellten Kieselsäure. Aus Fig. 2 ist zu entnehmen, daß durch die Zugabe von hydrophober, pyrogen hergestellter Kieselsäure in einer Menge von 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, die Wasserstoffbildung unterdrückt wird.

Beispiel 2:

- a) 100 Teile einer 82 %igen Lösung eines bei Raumtemperatur festen Organopolysiloxanharzes aus $\text{PhSiO}_3/2^-$ (Ph = Phenylrest) und $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ -Einheiten mit einem Molverhältnis von 63 : 37 in Xylol, 6 Teile Fettalkoholpolyglycolether (käuflich erwerblich unter dem Handelsnamen "Arlypon IT16" bei der Fa. Grünau) und 100 Teile Wasser wurden mittels eines schnellen Rührers emulgiert.
- b) Die Arbeitsweise von Beispiel 1 c) wurde wiederholt mit der Abänderung, daß 47,5 Teile der wäßrigen Siliconemulsion, deren Herstellung oben unter a) beschrieben ist, anstelle der wäßrigen Siliconemulsion von Beispiel 1 a) und 80 Teile Wasser anstelle der 100 Teile Wasser eingesetzt wurden.

Das Beschichtungsmittel wurde mit einer Rakel in einer Naßfilmschichtdicke von $100\ \mu\text{m}$ auf kaltgewalzten, matten Stahl einer Stärke von 0,8 mm aufgetragen. Der Überzug war nach 55 Minuten Trocknen bei Raumtemperatur griffest. Nach 24 Stunden Trocknen bei Raumtemperatur wurden von dem Überzug die MEK-Abriebe und die Wasserabriebe, wie in Beispiel 1 beschrieben, bestimmt. Es wurden MEK-Abriebe (Resistenz gegen Methylethylketon) von 5 und Wassersabriebe (Resistenz gegen Wasser) von mehr als 150 gemessen.

Das mit dem Beschichtungsmittel behandelte Stahlblech wurde einem Salzsprühtest, wie in Beispiel 1 beschrieben, unterworfen. Die Ergebnisse des Salzsprühtestes sind durch Kurve 2 in Fig. 1 dargestellt.

Vergleichsversuch 1:

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß 50 Teile einer wäßrigen Natronwasserglaslösung mit einem Feststoffgehalt von 35 % und einem Molverhältnis von SiO_2 zu Na_2O von 25,5 : 7,5 (entsprechend einem Gewichtsverhältnis von 28,5 : 8,5) anstelle des wäßrigen Bindemittels von Beispiel 1 und 110 Teile Wasser anstelle von 100 Teilen Wasser eingesetzt wurden.

Das Beschichtungsmittel wurde mit einer Rakel in einer Naßfilmschichtdicke von 100 μm auf kaltgewalzten, matten Stahl einer Stärke von 0,8 mm aufgetragen. Der Überzug war nach 20 Minuten Trocknen bei Raumtemperatur grifffest. Nach 24 Stunden Trocknen bei Raumtemperatur wurden von dem Überzug MEK-Abriebe und Wasserabriebe, wie in Beispiel 1 beschrieben, bestimmt. Es wurden MEK-Abriebe (Resistenz gegen Methyl-ethylketon) von mehr als 150 und Wasserabriebe (Resistenz gegen Wasser) von 10 gemessen.

Das mit dem Beschichtungsmittel behandelte Stahlblech wurde einem Salzsprühtest, wie in Beispiel 1 beschrieben, unterworfen. Die Ergebnisse des Salzsprühtestes sind durch Kurve 3 in Fig. 1 dargestellt.

Vergleichsversuch 2:

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß 50 Teile eines Ethylsilikatbindemittels mit einem SiO_2 -Gehalt von 37,5 % (käuflich erwerblich unter dem Handelsnamen "Wacker TES 55" bei der Fa. Wacker-Chemie), das erhalten wird aus Ethylsilikat mit einem SiO_2 -Gehalt von 40 %, anstelle des wäßrigen Bindemittel von Beispiel 1, 2 Teile anstelle von 4,8 Teilen der in Beispiel 1 beschriebe-

nen Kieselsäure, 30 Teile Xylol und 7,5 Teile Butanol anstelle von 100 Teilen Wasser sowie zusätzlich 10 Teile eines Acrylatharzes (käuflich erwerblich unter dem Handelsnamen "Plexisol PM 709" bei der Fa. Rohm GmbH) als Verdicker eingesetzt wurden.

Das Beschichtungsmittel wurde mit einer Rakel in einer Naßfilmschichtdicke von 100 μm auf kaltgewalzten, matten Stahl einer Stärke von 0,8 mm aufgetragen. Der Überzug war nach 105 Minuten Trocknen bei Raumtemperatur griffest. Nach 24 Stunden Trocknen bei Raumtemperatur wurden von dem Überzug die MEK-Abriebe und Wasserabriebe, wie in Beispiel 1 beschrieben, bestimmt. Es wurden MEK-Abriebe (Resistenz gegen Methylethylketon) von 100 und Wasserabriebe (Resistenz gegen Wasser) von mehr als 150 gemessen.

Das mit dem Beschichtungsmittel behandelte Stahlblech wurde einem Salzsprühtest, wie in Beispiel 1 beschrieben, unterworfen. Die Ergebnisse des Salzsprühtestes sind durch Kurve 4 in Fig. 1 dargestellt.

Vergleichsversuch 3:

91,5 Teile eines Ethylsilikatbindemittels mit einem SiO_2 -Gehalt von 20 %, wobei das Ethylsilikatbindemittel ein Hydrolysat aus 47 Teilen Ethylsilicat mit einem SiO_2 -Gehalt von 40 % (käuflich erwerblich unter dem Handelsnamen "TES 40" bei der Fa. Wacker-Chemie), 28 Teilen wasserfreiem Ethanol, 19,85 Teilen Methoxypropanol, 0,15 Teilen konz. Salzsäure (37%) und 5 Teilen Wasser ist, wurden mit 363,5 Teilen Zinkstaub mit einem durchschnittlichen Kornstaubdurchmesser von 4 bis 6 μm , 18 Teilen blättchenförmigem Glimmer, 18 Teilen Antisedimentationspaste aus 10 bis 20 % organisch modifiziertem Smektit (käuflich erwerblich unter dem Handelsnamen

"Bentone" bei der Fa. Kronos International Inc.) und 9 Teilen einer 40 Gew.-%igen Polyvinylbutyrallösung in Ethanol als Verdicker vermischt.

Das Beschichtungsmittel wurde mit einer Rakel in einer Naßfilmschichtdicke von 100 μm auf kaltgewalzten, matten Stahl einer Stärke von 0,8 mm aufgetragen. Der Überzug war nach 6 Minuten Trocknen bei Raumtemperatur griffest. Nach 24 Stunden Trocknen bei Raumtemperatur wurden von dem Überzug MEK-Abriebe und Wasserabriebe, wie in Beispiel 1 beschrieben, bestimmt. Es wurden MEK-Abriebe (Resistenz gegen Methyl-ethylketon) von 3 und Wasserabriebe (Resistenz gegen Wasser) von mehr als 150 gemessen.

Das mit dem Beschichtungsmittel behandelte Stahlblech wurde einem Salzsprühtest, wie in Beispiel 1 beschrieben, unterworfen. Die Ergebnisse des Salzsprühtestes sind durch Kurve 5 in Fig. 1 dargestellt.

Vergleichsversuch 4:

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß 50 Teile einer wäßrigen Phenylmethylsiliconharzemulsion mit einem Feststoffgehalt von 50 % und einem Xylolgehalt von ca. 10 % (käuflich erwerblich unter dem Handelsnamen "Silikophen P40/W" bei der Fa. Tego Chemie Service USA) anstelle der 50 Teile wäßrige Bindemittel von Beispiel 1 und 80 Teile Wasser anstelle der 100 Teile Wasser eingesetzt wurden.

Das Beschichtungsmittel wurde mit einer Rakel in einer Naßfilmschichtdicke von 100 μm auf kaltgewalzten, matten Stahl einer Stärke von 0,8 mm aufgetragen. Der Überzug war erst nach 4 Stunden Trocknen bei Raumtemperatur griffest. Nach 24 Stunden Trocknen bei Raumtemperatur wurden von dem Überzug

die MEK-Abriebe und Wasserabriebe, wie in Beispiel 1 beschrieben, bestimmt. Es wurden MEK-Abriebe (Resistenz gegen Methylethylketon) von 2 und Wasserabriebe (Resistenz gegen Wasser) von 3 gemessen.

Das mit dem Beschichtungsmittel behandelte Stahlblech wurde einem Salzsprühtest, wie in Beispiel 1 beschrieben, unterworfen. Die Ergebnisse des Salzsprühtestes sind durch Kurve 6 in Fig. 1 dargestellt.

Beispiel 3:

50 Teile einer 42 %igen wäßrigen Kaliummethyilsilanolat-lösung, die durch Umsetzung von äquivalenten Mengen Methyltrichlorsilan mit Kaliumhydroxid in wäßriger Phase unter Abspaltung von Salzsäure hergestellt wurde, wurden mit 400 Teilen Zinkstaub mit einem durchschnittlichen Kornstaubdurchmesser von 4 bis 6 μm , 4,8 Teilen hydrophober, pyrogen hergestellter Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von $120 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ (käuflich erwerblich unter dem Handelsnamen "HDK H15" bei der Fa. Wacker-Chemie), 80 Teilen Wasser, 32,5 Teilen blättchenförmigem Glimmer, 20 Teilen Antisedimentationspaste aus 10 bis 20 % organisch modifiziertem Smektit (käuflich erwerblich unter dem Handelsnamen "Bentone" bei der Fa. Kronos International Inc.) und 2 Teilen einer 10 %igen wäßrigen Natriumphosphatlösung (käuflich erwerblich unter dem Handelsnamen "Calgon N" bei der Fa. Merck) vermischt.

Das so erhaltene Beschichtungsmittel wurde mit einer Rakel in einer Naßfilmschichtdicke von 100 μm auf kaltgewalzten, matten Stahl einer Stärke von 0,8 mm aufgetragen. Der Überzug war nach ca. 30 Minuten Trocknen bei Raumtemperatur griffest. Nach 24 Stunden Trocknen bei Raumtemperatur wurden von dem Überzug die Beständigkeit gegen Lösungsmittel bzw.

Wasser geprüft durch Reiben unter leichtem Druck mit einem Wattestäbchen, dessen Ende mit Methylethylketon bzw. Wasser getränkt war. Dabei wurden MEK-Abriebe (Resistenz gegen Methylethylketon) von mehr als 150 und entsprechend Wasserabriebe (Resistenz gegen Wasser) von 80 gemessen.

Das mit dem Beschichtungsmittel behandelte Stahlblech wurde einem Salzsprühtest nach DIN 50021 mit 5 %iger wäßriger Natriumchloridlösung unterworfen. In Fig. 3 sind durch die Kurve 1 die Ergebnisse des Salzsprühtestes dargestellt. Die Bewertungszahl x nach DIN 53 210 richtet sich nach dem Anteil der mit Rost befallenen Oberfläche. Dabei bedeutet die Bewertungszahl $x = 0$ rostfrei und $x = 5$ ganzflächiger Rostbefall. Die Zeitachse t hat die Dimension Stunden [h].

Der Salzsprühtest wurde stellvertretend, da zeitsparend, für eine längere Freibewitterung durchgeführt.

Beispiel 4:

Die Arbeitsweise von Beispiel 3 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß 50 Teile einer 46 %igen wäßrigen Lösung einer Mischung von gleichen Teilen Kaliummethyilsilanolat und Kaliumpropylsilanolat, die durch Umsetzung von äquivalenten Mengen von Methyltrichlorsilan und Propyltrichlorsilan mit Kaliumhydroxid in wässriger Phase unter Abspaltung von Salzsäure hergestellt wurde, anstelle der wäßrigen Lösung des Kaliummethyilsilanolats von Beispiel 3 eingesetzt wurden.

Das Beschichtungsmittel wurde mit einer Rakel in einer Naßfilmschichtdicke von 100 μm auf kaltgewalzten, matten Stahl einer Stärke von 0,8 mm aufgetragen. Der Überzug war nach 23 Minuten Trocknen bei Raumtemperatur griffest. Nach 24 Stunden Trocknen bei Raumtemperatur wurden von dem Überzug die

MEK-Abriebe und Wasserabriebe, wie in Beispiel 3 beschrieben, bestimmt. Es wurden MEK-Abriebe (Resistenz gegen Methylethylketon) von mehr als 150 und entsprechend Wasserabriebe (Resistenz gegen Wasser) von mehr als 150 gemessen.

Das mit dem Beschichtungsmittel behandelte Stahlblech wurde einem Salzsprühtest, wie in Beispiel 3 beschrieben, unterworfen. Die Ergebnisse des Salzsprühtestes sind durch Kurve 2 in Fig. 3 dargestellt.

Vergleichsversuch 5:

Die Arbeitsweise von Beispiel 3 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß 50 Teile einer wäßrigen Natronwasserglaslösung mit einem Feststoffgehalt von 35 % und einem Molverhältnis von SiO_2 zu Na_2O von 25,5 : 7,5 (entsprechend einem Gewichtsverhältnis von 28,5 : 8,5) anstelle der wäßrigen Lösung des Kaliummethyilsilanolats von Beispiel 3 und 110 Teile Wasser anstelle von 80 Teilen Wasser eingesetzt wurden.

Das Beschichtungsmittel wurde mit einer Rakel in einer Naßfilmschichtdicke von 100 μm auf kaltgewalzten, matten Stahl einer Stärke von 0,8 mm aufgetragen. Der Überzug war nach 20 Minuten Trocknen bei Raumtemperatur griffest. Nach 24 Stunden Trocknen bei Raumtemperatur wurden von dem Überzug MEK-Abriebe und Wasserabriebe, wie in Beispiel 3 beschrieben, bestimmt. Es wurden MEK-Abriebe (Resistenz gegen Methylethylketon) von mehr als 150 und Wasserabriebe (Resistenz gegen Wasser) von 10 gemessen.

Das mit dem Beschichtungsmittel behandelte Stahlblech wurde einem Salzsprühtest, wie in Beispiel 3 beschrieben, unterworfen. Die Ergebnisse des Salzsprühtestes sind durch Kurve 3 in Fig. 3 dargestellt.

Vergleichsversuch 6:

Die Arbeitsweise von Beispiel 3 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß 50 Teile eines Ethylsilikatbindemittels für 1-Komponenten-Zinkfarben mit einem SiO_2 -Gehalt von 37,5 % (käuflich erwerblich unter dem Handelsnamen "Wacker TES 55" bei der Fa. Wacker-Chemie) anstelle der wäßrigen Lösung des Kaliummethyilsilanolats von Beispiel 3, 2 Teile anstelle von 4,8 Teilen der in Beispiel 3 beschriebenen Kieselsäure, 30 Teile Xylol und 7,5 Teile Butanol anstelle von 80 Teilen Wasser sowie zusätzlich 10 Teile eines Acrylatharzes (käuflich erwerblich unter dem Handelsnamen "Plexisol PM 709" bei der Fa. Röhm GmbH) als Verdicker eingesetzt wurden.

Das Beschichtungsmittel wurde mit einer Rakel in einer Naßfilmschichtdicke von 100 μm auf kaltgewalzten, matten Stahl einer Stärke von 0,8 mm aufgetragen. Der Überzug war nach 105 Minuten Trocknen bei Raumtemperatur griffest. Nach 24 Stunden Trocknen bei Raumtemperatur wurden von dem Überzug die MEK-Abriebe und Wasserabriebe, wie in Beispiel 3 beschrieben, bestimmt. Es wurden MEK-Abriebe (Resistenz gegen Methylethylketon) von 100 und Wasserabriebe (Resistenz gegen Wasser) von mehr als 150 gemessen.

Das mit dem Beschichtungsmittel behandelte Stahlblech wurde einem Salzsprühtest, wie in Beispiel 3 beschrieben, unterworfen. Die Ergebnisse des Salzsprühtestes sind durch Kurve 4 in Fig. 3 dargestellt.

Vergleichsversuch 7:

91,5 Teile eines Ethylsilikatbindemittels für 2-Komponenten-Zinkfarben mit einem SiO_2 -Gehalt von 20 %, wobei das Ethylsilikatbindemittel ein Hydrolysat aus 47 Teilen Ethylsilicat

mit einem SiO_2 -Gehalt von 40 % (käuflich erwerblich unter dem Handelsnamen "TES 40" bei der Fa. Wacker-Chemie), 28 Teilen wasserfreiem Ethanol, 19,85 Teilen Methoxypropanol, 0,15 Teilen konz. Salzsäure (37%) und 5 Teilen Wasser ist, wurden mit 363,5 Teilen Zinkstaub mit einem durchschnittlichen Kornstaubdurchmesser von 4 bis 6 μm , 18 Teilen bl tchenf rmigem Glimmer, 18 Teilen Antisedimentationspaste aus 10 bis 20 % organisch modifiziertem Sme tit (käuflich erwerblich unter dem Handelsnamen "Bentone" bei der Fa. Kronos International Inc.) und 9 Teilen einer 40 Gew.-%igen Polyvinylbutyrall sung in Ethanol als Verdicker vermischt.

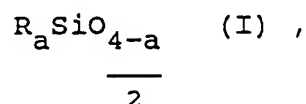
Das Beschichtungsmittel wurde mit einer Rakel in einer Naßfilmschichtdicke von 100 μm auf kaltgewalzten, matten Stahl einer Stärke von 0,8 mm aufgetragen. Der Überzug war nach 6 Minuten Trocknen bei Raumtemperatur griffest. Nach 24 Stunden Trocknen bei Raumtemperatur wurden von dem Überzug die MEK-Abriebe und Wasserabriebe, wie in Beispiel 3 beschrieben, bestimmt. Es wurden MEK-Abriebe (Resistenz gegen Methylethylketon) von 3 und Wasserabriebe (Resistenz gegen Wasser) von mehr als 150 gemessen.

Das mit dem Beschichtungsmittel behandelte Stahlblech wurde einem Salzspr h test, wie in Beispiel 3 beschrieben, unterworfen. Die Ergebnisse des Salzspr h testes sind durch Kurve 5 in Fig. 3 dargestellt.

Patentansprüche

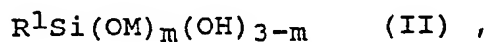
1. Wäßrige Bindemittel enthaltend
 - (a) Organopolysiloxanharze und/oder
 - (b) Monoorganosilanolate und/oder dessen durch Wasser-
abspaltung entstehende Kondensationsprodukte und
 - (c) Wasser.

2. Wäßrige Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, daß als Organopolysiloxanharze solche aus Ein-
heiten der Formel



die 0 bis 10 Gew.-% Si-gebundene Hydroxylgruppen
und/oder Alkoxygruppen enthalten,
wobei R gleich oder verschieden ist und einen einwertigen
Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen
je Rest und
a 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 1 bis 1,5, bedeutet,
verwendet werden.

3. Wäßrige Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, daß als Monoorganosilanolate solche der Formel



wobei R¹ gleich oder verschieden ist und einen einwertigen
Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoff-
atomen je Rest,

M ein Alkalimetallkation oder eine Ammoniumgruppe und m eine ganze oder gebrochene Zahl im Wert von 0,1 bis 3 bedeutet, verwendet werden.

4. Verwendung einer wäßrigen Lösung von Organopolysiloxanharzen und/oder Monoorganosilanolaten und/oder deren durch Wasserabspaltung entstehenden Kondensationsprodukten als Bindemittel.
5. Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Bindemittel nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß wäßrige Emulsionen von Organopolysiloxanharzen (a) mit wäßrigen Lösungen von Monoorganosilanolaten (b) vermischt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß wäßrige Lösungen von Monoorganosilanolaten (b) in Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Emulsionen von Organopolysiloxanharzen (a), eingesetzt werden, wobei die wäßrigen Lösungen 10 bis 70 Gew.-% Monoorganosilanolate (b) und die wäßrigen Emulsionen 25 bis 75 Gew.-% Organopolysiloxanharze (a) enthalten.
7. Wäßrige Beschichtungszusammensetzungen enthaltend
(A) wäßrige Bindemittel nach Anspruch 1, 2 oder 3, oder hergestellt nach Anspruch 5 oder 6 oder eine wäßrige Lösung von Monoorganosilanolaten und/oder deren durch Wasserabspaltung entstehenden Kondensationsprodukten

- (B) Metallpulver,
 - (C) gegebenenfalls Siliciumdioxide mit einer BET-Oberfläche von mindestens $50 \text{ m}^2/\text{g}$, die gegebenenfalls hydrophobiert sind, und
 - (D) gegebenenfalls Wasser.
8. Wäßrige Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallpulver (B) Zinkstaub mit einer durchschnittlichen Staubkorngröße von 2 bis $9 \text{ }\mu\text{m}$ verwendet wird.
9. Wäßrige Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 7 oder 8 dadurch gekennzeichnet, daß sie
- (A) 100 Gew.-teile wäßrige Bindemittel nach Anspruch 1, 2 oder 3 oder hergestellt nach Anspruch 5 oder 6 oder 100 Gew.-teile wäßrige Lösung von Monoorganosilanolaten und/oder deren durch Wasserabspaltung entstehenden Kondensationsprodukten,
 - (B) 10 bis 1500 Gew.-teile Metallpulver,
 - (C) gegebenenfalls 0 bis 5 Gew.-teile Siliciumdioxide mit einer BET-Oberfläche von mindestens $50 \text{ m}^2/\text{g}$, die gegebenenfalls hydrophobiert sind, und
 - (D) 0 bis 300 Gew.-teile Wasser
- enthalten.
10. Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 7, 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß
- (A) wäßrige Bindemittel nach Anspruch 1, 2 oder 3 oder hergestellt nach Anspruch 5 oder 6 oder eine wäßrige Lösung von Monoorganosilanolaten und/oder deren

durch Wasserabspaltung entstehenden Kondensationsprodukten mit

(B) Metallpulver,

(C) gegebenenfalls Siliciumdioxiden mit einer BET-Oberfläche von mindestens 50 m²/g, die gegebenenfalls hydrophobiert sind, und

(D) gegebenenfalls Wasser

sowie gegebenenfalls weiteren Stoffen vermischt werden.

Fig. 1

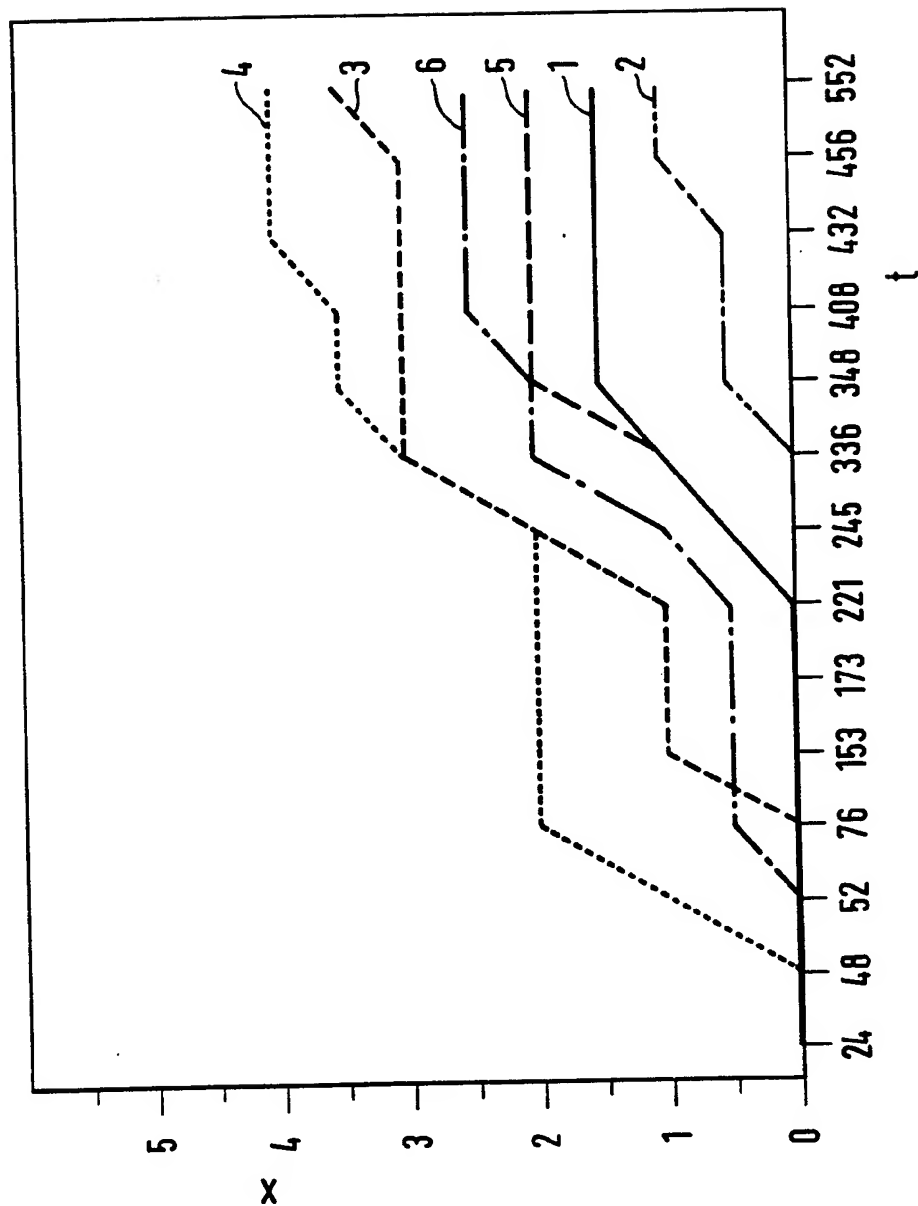


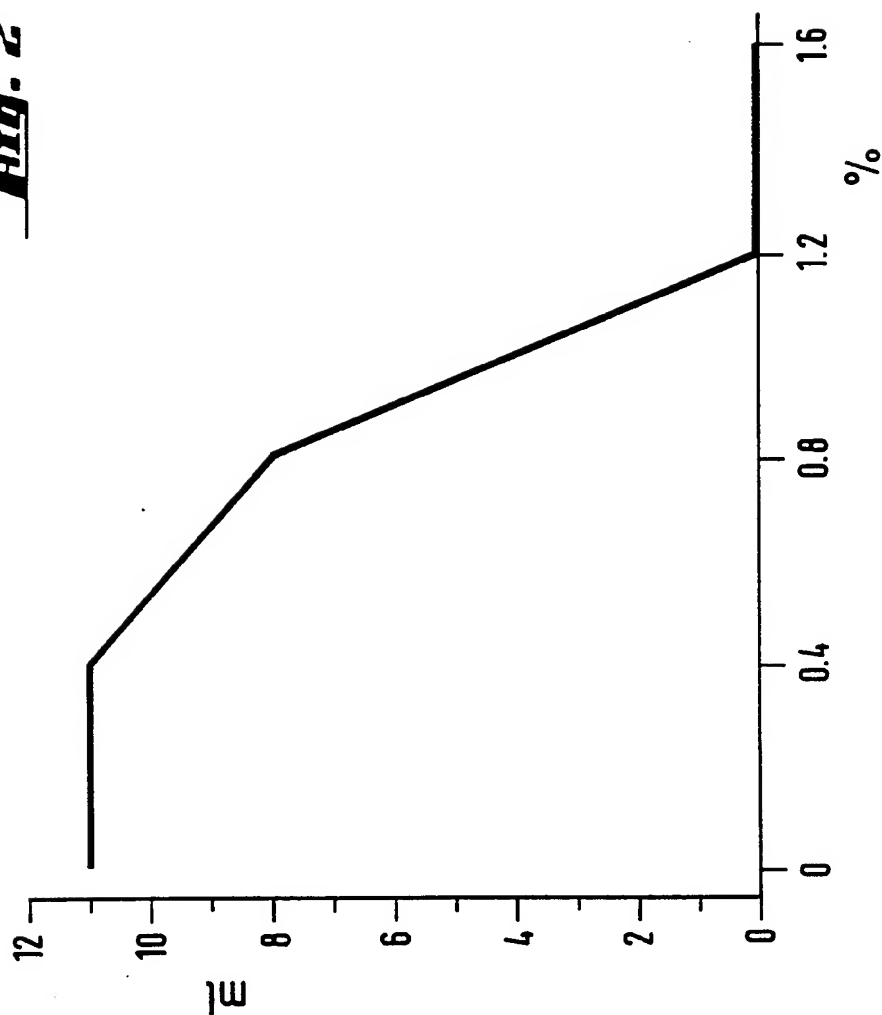
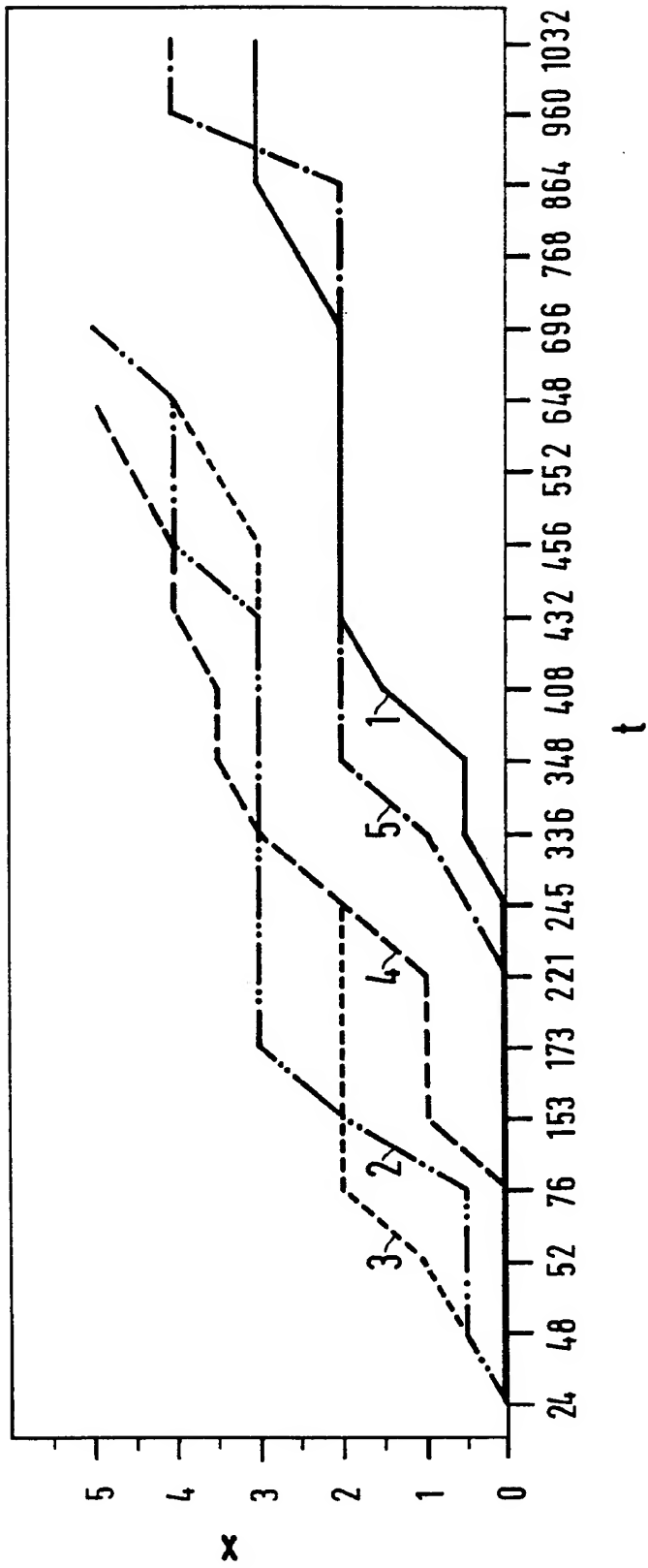
Fig. 2

Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 93/02841

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C09D5/10 C08L83/04 C09D183/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C09D C08L C08K C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 365 439 (RHONE-POULENC) 25 April 1990 see page 4, line 18 - line 20; claim 1 ---	1-6
X Y	EP,A,0 419 986 (WACKER) 3 April 1991 see page 5, line 39 - line 40 see page 6, line 52 - line 56; claim 1 ---	1-6 7-10
Y	EP,A,0 143 541 (TORAY) 5 June 1985 see page 2, line 31 - line 32 ---	7-10
X	EP,A,0 410 899 (RHONE-POULENC) 30 January 1991 see claims 5,12; table 1 -----	1-6



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 January 1994

Date of mailing of the international search report

28.01.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

LENTZ, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 93/02841

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP-A-0365439	25-04-90	FR-A-	2637605	13-04-90
		AU-B-	624184	04-06-92
		AU-A-	4266489	26-04-90
		JP-A-	2135261	24-05-90
		US-A-	5004771	02-04-91

EP-A-0419986	03-04-91	DE-A-	3932025	04-04-91
		AU-B-	628225	10-09-92
		AU-A-	6311590	11-04-91
		CA-A-	2026155	27-03-91
		JP-A-	3122161	24-05-91
		US-A-	5045231	03-09-91

EP-A-0143541	05-06-85	JP-A-	60096650	30-05-85
		AU-B-	575868	11-08-88
		AU-A-	3484284	09-05-85
		CA-A-	1247775	27-12-88
		US-A-	4535109	13-08-85

EP-A-0410899	30-01-91	FR-A-	2649115	04-01-91
		AU-B-	627328	20-08-92
		AU-A-	5789690	03-01-91
		CA-A-	2016111	29-12-90
		JP-A-	3039359	20-02-91

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/02841

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 5 C09D5/10 C08L83/04 C09D183/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 5 C09D C08L C08K C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 365 439 (RHONE-POULENC) 25. April 1990 siehe Seite 4, Zeile 18 - Zeile 20; Anspruch 1 ---	1-6
X Y	EP,A,0 419 986 (WACKER) 3. April 1991 siehe Seite 5, Zeile 39 - Zeile 40 siehe Seite 6, Zeile 52 - Zeile 56; Anspruch 1 ---	1-6 7-10
Y	EP,A,0 143 541 (TORAY) 5. Juni 1985 siehe Seite 2, Zeile 31 - Zeile 32 ---	7-10
X	EP,A,0 410 899 (RHONE-POULENC) 30. Januar 1991 siehe Ansprüche 5,12; Tabelle 1 -----	1-6



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Januar 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28. 01. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

LENTZ, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/02841

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP-A-0365439	25-04-90	FR-A-	2637605	13-04-90
		AU-B-	624184	04-06-92
		AU-A-	4266489	26-04-90
		JP-A-	2135261	24-05-90
		US-A-	5004771	02-04-91

EP-A-0419986	03-04-91	DE-A-	3932025	04-04-91
		AU-B-	628225	10-09-92
		AU-A-	6311590	11-04-91
		CA-A-	2026155	27-03-91
		JP-A-	3122161	24-05-91
		US-A-	5045231	03-09-91

EP-A-0143541	05-06-85	JP-A-	60096650	30-05-85
		AU-B-	575868	11-08-88
		AU-A-	3484284	09-05-85
		CA-A-	1247775	27-12-88
		US-A-	4535109	13-08-85

EP-A-0410899	30-01-91	FR-A-	2649115	04-01-91
		AU-B-	627328	20-08-92
		AU-A-	5789690	03-01-91
		CA-A-	2016111	29-12-90
		JP-A-	3039359	20-02-91
